

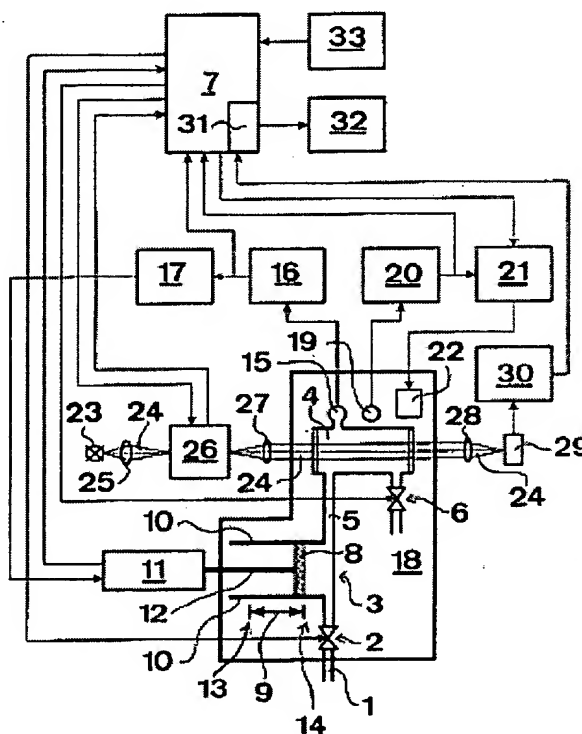
**Photometric system for gas sample examination**

**Patent number:** DE19649343  
**Publication date:** 1998-06-10  
**Inventor:** RIEDEL WOLFGANG (DE); GRISAR ROLAND DR (DE)  
**Applicant:** FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)  
**Classification:**  
- **International:** G01J3/42; G01N21/35; G01J3/42; G01N21/31; (IPC1-7): G01J3/42; G01N21/31  
- **European:** G01J3/42; G01N21/35B  
**Application number:** DE19961049343 19961128  
**Priority number(s):** DE19961049343 19961128

Report a data error here

**Abstract of DE19649343**

The system contains the gas samples in a measurement cell (4) and uses radiation (24) output from a source (23) passing through the sample to a detector (29) for spectral analysis. By use of a condenser (3) connected to the measurement cell, the pressure on the sample can be adjusted. This ensures a widening of the absorption lines (44,45) by comparison with the transmission spectra (42,43) under natural pressure within the spectral ranges (46,47) under analysis. The cell and condenser are in thermal contact with a warming system (18) controlled by a temperature sensor (19) and heat exchanger (22) to perform all analyses at a specified temperature.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 49 343 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**G 01 J 3/42**  
G 01 N 21/31

②① Aktenzeichen: 196 49 343.9  
②② Anmeldetag: 28. 11. 96  
②③ Offenlegungstag: 10. 6. 98

⑦① Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Rackette, K., Dipl.-Phys. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 79098  
Freiburg

⑦② Erfinder:  
Riedel, Wolfgang, 79379 Müllheim, DE; Grisar,  
Roland, Dr., 79104 Freiburg, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:

|    |              |
|----|--------------|
| DE | 32 00 128 A1 |
| DE | 31 06 331 A1 |
| US | 41 63 899    |
| US | 39 22 551    |
| US | 39 02 068    |
| US | 39 01 820    |
| US | 37 23 731    |
| EP | 05 09 249 A2 |
| EP | 03 87 684 A3 |
| EP | 03 87 684 A2 |

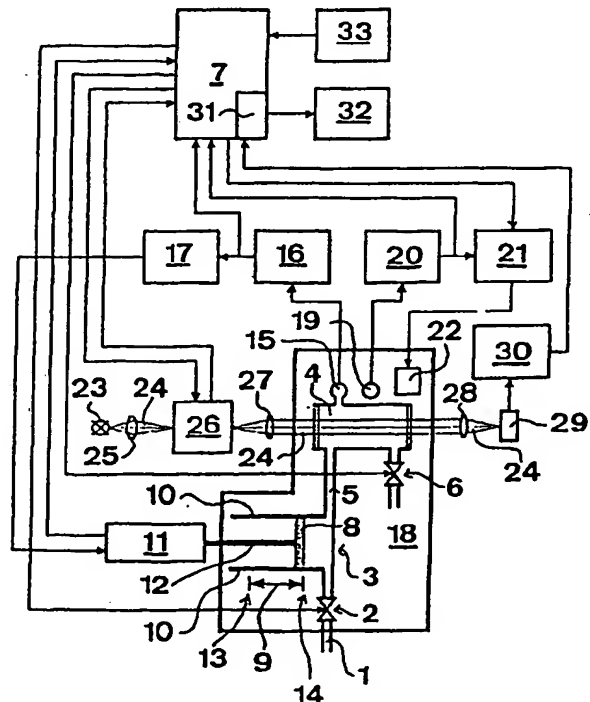
H.-M. Heise: IR-Gasanalytik, in:  
Infrarotspektroskopie, H. Günzler, (Hrsg.),  
Heidelberg 1996, Abschnitte 2.2, 2.3, 2.4,  
3.1, 4.1, 5.1;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Vorrichtung zur photometrischen Untersuchung eines gasförmigen Probenmediums

⑤⑦ Bei einer Vorrichtung zur photometrischen Untersuchung eines gasförmigen Probenmediums mit einer von Ausgangsstrahlung (24) einer Strahlungsquelle (23) beaufschlagbaren, mit dem Probenmedium füllbaren Meßzelle (4), und mit einer Auswerteeinheit (31), mit der aus von der Absorption in dem Probenmedium beeinflussten Ausgangssignalen eines Strahlungsdetektors (29) charakteristische Eigenschaften des Probenmediums bestimmbar sind, ist eine mit der Meßzelle (4) in Verbindung stehende Verdichtereinheit (3) vorgesehen, mit der der Druck des Probenmediums in der Meßzelle (4) auf wenigstens einen Druckwert einstellbar ist, der in dem Analysierspektralbereich zu einer Verbreiterung wenigstens einer Absorptionslinie führt, wobei als Meßwert eine der integralen Absorption in wenigstens einem eine verbreiterte Absorptionslinie aufweisenden Abschnitt des Analysierspektralbereichs entsprechende Größe vorgesehen ist. Durch die Druckverbreiterung der oder jeder Absorptionslinien tragen nicht nur Änderungen in dem Zentrum von Absorptionslinien, sondern auch Änderungen in deren durch die Druckverbreiterung spektral erheblich ausgedehnten Flankenbereichen zur differentiellen Empfindlichkeit bei.



DE 196 49 343 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur photometrischen Untersuchung eines gasförmigen Probenmediums mit einer Strahlungsquelle, mit einer von Ausgangsstrahlung der Strahlungsquelle beaufschlagbaren, mit dem gasförmigen Probenmedium füllbaren Meßzelle, mit einem Strahlungsdetektor, der von durch die Meßzelle durchgetretene Ausgangsstrahlung beaufschlagbar ist, und mit einer Auswertereinheit, mit der mittels eines aus wenigstens einem Ausgangssignal des Strahlungsdetektors gebildeten, von der Absorption der Ausgangsstrahlung durch das gasförmige Probenmedium in wenigstens einem Analysierspektralbereich beeinflussten Meßwertes die stoffliche Zusammensetzung des gasförmigen Probenmediums untersuchbar ist.

Eine derartige Vorrichtung ist aus der Druckschrift "Chemische Sensoren" von Friedrich Oehme, erschienen im Jahr 1991 bei Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, bekannt. In dieser Druckschrift ist ein Spektralphotometer mit einer von Ausgangsstrahlung einer Strahlungsquelle beaufschlagten, mit einem gasförmigen Probenmedium gefüllten Meßzelle angegeben, wobei ein Strahlungsdetektor vorgesehen ist, der von durch die Meßzelle durchgetretener Ausgangsstrahlung beaufschlagt ist. Weiterhin verfügt die gattungsgemäße Vorrichtung über eine Auswertereinheit, mit der aus dem der beaufschlagten Strahlungsintensität zugeordneten, von der Absorption in dem gasförmigen Probenmedium beeinflussten Ausgangssignalen des Strahlungsdetektors unter Bildung eines Meßwertes die stoffliche Zusammensetzung des gasförmigen Probenmediums, wie beispielsweise die Konzentration einzelner Komponenten, bestimmbar sind.

Derartige gattungsgemäß aufgebaute Spektralphotometer liefern zwar bei einer Vielzahl von Anwendungen verwertbare Ergebnisse, allerdings weisen sie den Nachteil auf, daß die differentielle Empfindlichkeit, das heißt die Empfindlichkeit der Ausgangssignale bei geringfügigen Änderungen beispielsweise der Konzentration einzelner Komponenten des gasförmigen Probenmediums, verhältnismäßig gering ist. Weiterhin ist es erforderlich, daß zum Erhalt der Meßgenauigkeit wenigstens in größeren Abständen Kalibriermessungen durchgeführt werden, um über größere Zeiträume auftretende Modifikationen wie Alterung der Strahlungsquelle oder allmählich auftretende Verschmutzungen im optischen Strahlengang mit entsprechender Änderung der Absorption beziehungsweise der Transmission eliminierbar sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung der eingangs genannten Art so weiterzubilden, daß eine hohe differentielle Empfindlichkeit geschaffen ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine mit der Meßzelle in Verbindung stehende Verdichtereinheit vorgesehen ist, mit der der Druck des gasförmigen Probenmediums in der Meßzelle auf wenigstens einen Druckwert einstellbar ist, der in dem Analysierspektralbereich zu einer Verbreiterung wenigstens einer Absorptionslinie gegenüber ihrer natürlichen Linienbreite führt, und daß als wenigstens ein Meßwert eine der integralen Absorption in wenigstens einem wenigstens eine verbreiterte Absorptionslinie aufweisenden Abschnitt des Analysierspektralbereiches entsprechende Größe vorgesehen ist.

Durch das Vorsehen einer Verdichtereinheit läßt sich der Druck des gasförmigen Probenmediums auf einen so hohen Druckwert einstellen, daß eine Verbreiterung der die Intensität der Ausgangssignale des Strahlungsdetektors beeinflussenden Absorptionslinien auftritt, wobei nunmehr nicht nur Änderungen im Zentrum der Absorptionslinien sondern auch Änderungen in Zwischenbereichen von Absorptionsli-

nien merklich zu der wenigstens über einen eine Absorptionslinie enthaltenden Abschnitt des Analysierspektralbereiches integrierten Änderung der Gesamtsignalintensität beitragen. Durch diesen Integrationseffekt aufgrund der Druckverbreiterung und Integration der Gesamtsignalintensität auch in Zwischenbereichen von Absorptionslinien ist eine besonders hohe differentielle Empfindlichkeit erzielt.

Für eine besonders hohe differentielle Empfindlichkeit ist es zweckmäßig, daß ein so hoher Druckwert eingestellt ist, daß in einem Abschnitt des Analysierspektralbereiches liegende Absorptionslinien in ihren Flankenbereichen überlappen. Dadurch tragen bei der Integration die Zwischenbereiche zwischen diesen Absorptionslinien in besonders hohem Maß zu der integrierten Gesamtsignalintensität bei.

Für eine hohe Meßgenauigkeit ist es erforderlich, daß der oder jeder Druckwert sowie die die Druckwerte ebenso beeinflussende Temperatur des gasförmigen Probenmediums genau bekannt sind. Hierzu ist es zweckmäßig, insbesondere bei sehr unterschiedlichen Druckwerten für die entsprechenden Druckbereiche optimierte Drucksensoren mit einer Genauigkeit von beispielsweise besser  $10^{-3}$  vorzusehen und über das thermische Kontaktieren der Verdichtereinheit und der Meßzelle an ein Wärmebadelement die Temperatur des gasförmigen Probenmediums auf einem bekannten einstellbaren Wert zu halten. Liegen die Druckwerte beispielsweise zwischen 1 Bar und 10 Bar, ist es zweckmäßig, lediglich einen in diesem Druckbereich ausreichend genauen Drucksensor vorzusehen.

In einer zweckmäßigen Ausgestaltung sind zwei wenigstens um einen Faktor drei, vorzugsweise um einen Faktor von mehr als fünf verschiedene Druckwerte vorgesehen, wobei ein niedriger Druckwert beispielsweise dem Atmosphärendruck entspricht und der andere Druckwert so hoch ist, daß auch in Spektralabschnitten zwischen Absorptionslinien ein von Null verschiedenes Ausgangssignal des Strahlungsdetektors aufgrund der Druckverbreiterung auftritt. Die bei dem niedrigen Druckwert aufgenommenen Meßwerte dienen als Referenzwerte für die bei Druckverbreiterung gewonnenen Meßwerte, so daß unter Verwendung des gasförmigen Probenmediums bei dem niedrigen Druckwert eine Referenzmessung geschaffen ist, da die beispielsweise durch Alterung der Strahlungsquelle oder Verschmutzung eintretenden Modifikationen mit den zusammenhängenden, zu eliminierenden Größen in beiden Meßwertsätzen enthalten und dadurch auskorrigierbar sind.

Für schnelle Routinemessungen zur Bestimmung beispielsweise von sehr kleinen Abweichungen des  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses von dem natürlichen Isotopenverhältnis in der Atemluft von Patienten nach einer Isotopenmarkierung ist es unter Umständen zweckmäßig, verhältnismäßig breitbandige, mehrere für eine Gaskomponente des Gasgemisches typische Gruppen von Absorptionslinien überdeckende Ausgangsstrahlung zu verwenden und diese breitbandig zu detektieren. Dadurch ist bereits eine spektrale Integration bei der Detektion erzielt, die zu einem einzigen Meßwert führt.

Ist hingegen eine flexible Auswertung in Abhängigkeit der Wellenlänge der von dem Strahlungsdetektor detektierten Ausgangsstrahlung gewünscht, läßt sich die Integration mit einem programmierbaren Analysierglied durch Zusammenfassung gezielt gewählter Spektralbereiche oder auch des gesamten Analysierspektralbereiches durchführen.

Weitere zweckmäßige Ausgestaltungen und Vorteile der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche sowie der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen unter Bezug auf die Figuren der Zeichnung. Es zeigen:

Fig. 1 eine Vorrichtung zur photometrischen Untersuchung eines gasförmigen Probenmediums mit einer zwei

Druckwerte erzeugenden Verdichtereinheit in einem Blockschaubild.

Fig. 2 eine Auswerteeinheit einer Vorrichtung gemäß Fig. 1 in einem Blockschaltbild.

Fig. 3 Transmissionsspektren eines gasförmigen Probenmediums mit zwei Spektralkomponenten bei einem niedrigen ersten Druckwert mit einer niedrigen ersten Konzentration und mit einer hohen zweiten Konzentration und

Fig. 4 die Transmissionsspektren gemäß Fig. 3 bei einem hohen zweiten Druckwert mit überlappender Verbreiterung von Absorptionslinien.

Fig. 1 zeigt in einem Blockschaubild eine Vorrichtung zur photometrischen Untersuchung eines gasförmigen Probenmediums, das über eine Probengaseingangsleitung 1 und ein Gaseinlaßventil 2 in einen durch eine Verdichtereinheit 3 und eine Meßzelle 4 gebildeten Probenraum 5 einlaßbar ist. Der Probenraum 5 ist an einem auslaßseitigen Ende der Meßzelle 4 durch ein Gasauslaßventil 6 abschließbar. Sowohl das Gaseinlaßventil 2 als auch das Gasauslaßventil 6 sind mit Steuersignalen eines Zentralprozessors 7 jeweils in eine geöffnete Stellung und eine geschlossene Stellung schaltbar, wobei in den geschlossenen Stellungen des Gaseinlaßventils 2 und des Gasauslaßventils 6 der Probenraum 5 druckdicht abgeschlossen ist.

In dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel weist die Verdichtereinheit 3 einen Verdichterkolben 8 auf, der über einen mit einem Pfeil gekennzeichneten Verschiebeweg 9 unter druckdichtem Anliegen an eine Wandung 10 mit einer mit einem Verdichterantrieb 11 betätigbaren Kolbenstange 12 verschiebbar ist. Bei geschlossenem Gaseinlaßventil 2 und Gasauslaßventil 6 herrscht in einer ersten, durch eine Markierung angedeuteten Niederdruckstellung 13 bei rückgezogener Kolbenstange 12 ein Niederdruckwert als erster Druckwert, während in einer zweiten durch eine weitere Markierung angedeuteten und in Fig. 1 dargestellten Hochdruckstellung 14 ein Hochdruckwert als zweiter Druckwert herrscht.

Die beiden Druckwerte sind über einen im Bereich der Meßzelle 4 vorgesehenen Drucksensor 15 und eine Drucksignalwandlereinheit 16 zum einen dem Zentralprozessor 7, zum anderen einer Druckregелеinheit 17 einspeisbar. Das Ausgangssignal der Druckregелеinheit 17 als Regelsignal und zwei Ausgangssignale des Zentralprozessors 7 als Niederdrucksollwert beziehungsweise Hochdrucksollwert sind dem Verdichterantrieb 11 einspeisbar, so daß der tatsächlich vorhandene Druckwert in dem Probenraum 5 in der Niederdruckstellung 13 des Verdichterkolbens 8 dem Niederdruckwert und in der Hochdruckstellung 14 des Verdichterkolbens 8 dem Hochdruckwert entspricht.

Die relative Genauigkeit des Drucksensors 15 liegt bei allen Druckwerten wenigstens bei  $10^{-3}$ , wobei es für sehr unterschiedliche Niederdruckwerte und Hochdruckwerte zweckmäßig ist, für extreme Druckdifferenzen unterschiedliche Drucksensoren zum Erzielen einer noch höheren relativen Genauigkeit vorzusehen.

Der Niederdruckwert und der Hochdruckwert unterscheiden sich zweckmäßigerweise wenigstens um einen Faktor drei, vorzugsweise um einen Faktor größer fünf. In einem besonders zweckmäßigen Ausführungsbeispiel liegt der Niederdruckwert bei 1 Bar und der Hochdruckwert bei etwa 10 Bar.

Der Probenraum 5 und damit die Verdichtereinheit 3 sowie die Meßzelle 4 stehen mit einem Wärmebadelement 18 in thermischen Kontakt. In einer Ausführung ist das Wärmebadelement 18 als ein die Verdichtereinheit 3 und die Meßzelle 4 umschließendes, klimatisiertes Gehäuse ausgestaltet. In einer anderen Ausführung ist das Wärmebadelement 18 durch eine massive Metallplatte mit hoher spezifischer Wär-

mekapazität gebildet, an der die Verdichtereinheit 3 und die Meßzelle 4 angebracht sind.

An dem Wärmebadelement 18 ist thermisch ein Temperatursensor 19 kontaktiert, dessen Ausgangssignal einer Temperatursignalwandlereinheit 20 einspeisbar ist. Das Ausgangssignal der Temperatursignalwandlereinheit 20 ist zum einen dem Zentralprozessor 7, zum anderen einer Temperaturregeleinheit 21 einspeisbar. Der Temperaturregeleinheit 21 ist weiterhin ein Temperatursollwert entsprechendes Steuersignal aus dem Zentralprozessor 7 einspeisbar. Das Ausgangssignal der Temperaturregeleinheit ist einem Wärmeaustauschelement 22 zuführbar, das entweder als Heizelement zum Halten der Temperatur des Wärmebadelementes 18 oberhalb einer Umgebungstemperatur oder als Kühlelement zum Halten der Temperatur des Wärmebadelementes 18 unterhalb einer Umgebungstemperatur ausgelegt ist. Dabei sind das Wärmebadelement 18 und das Wärmeaustauschelement 22 sowie die Regelung so aufeinander abgestimmt, daß Temperaturschwankungen mit gegenüber einem Meßzyklus längeren Zeitkonstanten ausgleichbar sind, wobei Temperaturschwankungen des Wärmebadelementes 18 bei Raumtemperatur geringer als etwa 0,3 Kelvin sind.

Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung verfügt weiterhin über eine breitbandige Strahlungsquelle 23, beispielsweise einen thermischen Strahler, deren Ausgangsstrahlung 24 über eine Monochromatoreinkoppeloptik 25 einem zur Steuerung an den Zentralprozessor 7 angeschlossenen Monochromator 26 einspeisbar ist. In einer Ausführung ist die Ausgangsstrahlung 24 der Strahlungsquelle 23 so schmalbandig gefiltert, daß bei Verfahren des Monochromators 26 über einen Analysierspektralbereich lediglich einzelne in verschiedenen Abschnitten eines Analysierspektralbereichs gelegene Spektrallinien beziehungsweise Spektralliniengruppen des gasförmigen Probenmediums erfaßt sind. In einer anderen Ausführung ist die durch den Monochromator 26 gefilterte Ausgangsstrahlung 24 der Strahlungsquelle 23 so breitbandig, daß eine Anzahl von Spektrallinien beziehungsweise Spektralliniengruppen des gasförmigen Probenmediums in einem Analysierspektralbereich integral erfaßt sind.

Die durch den Monochromator 26 gefilterte Ausgangsstrahlung 24 der Strahlungsquelle 23 ist über eine einen Parallelstrahl erzeugende Meßzelleneinkoppeloptik 27 in die Meßzelle 4 eingekoppelt und durchtritt dort ein eingefülltes gasförmiges Probenmediums. Nach Durchtritt durch die Meßzelle 4 ist die durch den Monochromator 26 gefilterte und bezüglich ihrer spektralen Zusammensetzung durch das gasförmige Probenmedium modifizierte Ausgangsstrahlung 24 über eine Detektoroptik 28 einem Strahlungsdetektor 29 zugeführt. Mit dem Strahlungsdetektor 29 ist die spektrale integrale Intensität der ihn beaufschlagenden, durch den Monochromator 26 gefilterten und durch das gasförmige Probenmedium in der Meßzelle 4 modifizierte Ausgangsstrahlung 24 in einem einem Verstärker 30 eingespeisten Ausgangssignal detektierbar. Das Ausgangssignal des Verstärkers 30 ist einer Auswerteeinheit 31 des Zentralprozessors 7 einspeisbar, wobei das Ausgangssignal der Auswerteeinheit 31 eine Ausgabeeinheit 32 zur Anzeige eines aus dem oder jedem Meßwert resultierenden Untersuchungsergebnis beaufschlagt.

Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung verfügt weiterhin über einen Referenzwertespeicher 33, der die in ihm gespeicherten Referenzwerte auf Anforderung an den Zentralprozessor 7 ausgibt. Die in dem Referenzwertespeicher 33 abgespeicherten Referenzwerte entsprechen aus den Ausgangssignalen des Strahlungsdetektors 29 an den mittels der Verdichtereinheit 3 einstellbaren wenigstens zwei Druckwerten gebildeten Meßwerten für verschiedene gasförmige

Probenmedium und Probenzusammensetzungen aus mehreren Komponenten. Dadurch ist eine absolute Referenz gegeben, mit denen die Meßwerte vergleichbar sind.

Fig. 2 zeigt in einem Blockschaltbild die Auswerteeinheit 31 des Zentralprozessors 7 gemäß Fig. 1 zusammen mit den mit ihr verbundenen Bauelementen, die zum Teil bereits in Fig. 1 dargestellt und erläutert sind. Die Auswerteeinheit 31 gemäß Fig. 2 verfügt über einen Meßsignalwandler 34, dem die Ausgangssignale des Verstärkers 30 einspeisbar sind. Mit dem Meßsignalwandler 34 sind die der Intensität der den Strahlungsdetektor 29 beaufschlagenden Ausgangsstrahlung 24 entsprechenden Ausgangssignale des Verstärkers 30 digitalisierbar und als Meßwert einem Eingang einer Meßwertweiche 35 einspeisbar. An einem weiteren Eingang der Meßwertweiche 35 liegt das Ausgangssignal eines Meßtaktgebers 36 des Zentralprozessors 7 an, der ebenfalls den Verdichtierantrieb 11 zum Einstellen der unterschiedlichen Druckwerte in der Meßzelle 4 ansteuert.

In dem in Fig. 2 dargestellten Ausführungsbeispiel sind ein Niederdruckwert und ein Hochdruckwert als Druckwerte für die Untersuchung eines in dem Probenraum 5 eingefüllten gasförmigen Probenmediums vorgesehen. Bei dem ersten Druckwert, beispielsweise dem Niederdruckwert, ist das oder jedes zugehörige Meßsignal einem ersten Meßwertspeicher 37 einspeisbar. Entsprechend ist bei dem zweiten Druckwert, beispielsweise dem Hochdruckwert, das oder jedes Meßsignal einem zweiten Meßwertspeicher 38 einspeisbar. Ist beispielsweise die den Strahlungsdetektor 29 beaufschlagende Ausgangsstrahlung 24 schmalbandig, sind in die Meßwertspeicher 37, 38 eine Anzahl von Meßsignalen eingelesen, welche in ihrem wellenlängenabhängigen Verlauf während eines durch den Zentralprozessor 7 gesteuerten Durchstimmens des Monochromators 26 einem Absorptionsspektrum beziehungsweise einem Transmissionsspektrum entsprechen. Ist hingegen die den Strahlungsdetektor 29 beaufschlagende Ausgangsstrahlung 24 breitbandig, ist zweckmäßigerweise ein einziges in die Meßwertspeicher 37, 38 abgespeichertes Meßsignal pro Druckwert als bereits integrierter Meßwert vorgesehen, der der integralen Transmission beziehungsweise Transmission über den von dem Strahlungsdetektor 29 erfaßten Spektralbereich, also beispielsweise über eine Anzahl von Spektrallinien beziehungsweise Spektralliniengruppen des gasförmigen Probenmediums über den gesamten Analysierspektralbereich, entspricht.

Nach Abschluß eines Meßzyklus sind die in den Meßwertspeichern 37, 38 abgelegten Meßsignale einem Meßwertkorrelator 39 als Analysierglied eingespeist, mit dem die in den Meßwertspeichern 37, 38 abgelegten Meßsignale in bezug aufeinander auswertbar sind. Bei breitbandiger den Strahlungsdetektor 29 beaufschlagender Ausgangsstrahlung 24 ist vorgesehen, mit dem Meßwertkorrelator 39 der Quotient zwischen den beiden der integralen Intensität entsprechenden Meßwerten aus den Meßwertspeichern 37, 38 zu bilden. Bei schmalbandiger den Strahlungsdetektor 29 beaufschlagender Ausgangsstrahlung 24 ist mit dem Meßwertkorrelator 39 eine Division von jeweils einem engen Spektralbereich entsprechenden Meßsignalen vorgesehen, wobei in Abwandlungen der Meßwertkorrelator 39 dazu eingerichtet ist, eine in der Zahl und Spektralbreite einstellbare Anzahl von Spektralbereichen zusammengefaßt und damit über Intensitäten integrierend zu verarbeiten. Das Ausgangssignal des Meßwertkorrelators 39 ist schließlich der Auswerteeinheit 32 einspeisbar.

Fig. 3 und Fig. 4 zeigen in jeweils einem Schaubild qualitativ eine auf einer Ordinate 40 abgetragene, mit "T" bezeichnete Transmission in Prozent in Abhängigkeit der in zwei Abschnitten auf der Abszisse 41 abgetragenen, mit "λ"

bezeichneten Wellenlänge. Die in Fig. 3 dargestellten Transmissionsspektren 42, 43 wurden mit schmalbandiger den Strahlungsdetektor 29 beaufschlagender Ausgangsstrahlung 24 bei einem niedrigen ersten Druckwert und die in Fig. 4 dargestellten Transmissionsspektren 44, 45 entsprechend bei einem hohen zweiten Druckwert aufgenommen.

Die die Absorptionsverhältnisse widerspiegelnden Transmissionsspektren 42, 43, 44, 45 gemäß Fig. 3 und Fig. 4 wurden bei einem gasförmigen Probenmedium aufgenommen, welches wenigstens zwei in unterschiedlichen, jeweils einer Komponente entsprechenden und gemeinsam einen Analysierspektralbereich bildenden Spektralbereichen 46, 47 liegende Gruppen von Absorptionslinien aufweist, wobei die mit einer dicken, kräftigen Linie abgetragenen Transmissionsspektren 42, 44 gemäß Fig. 3 beziehungsweise Fig. 4 bei einer niedrigen Konzentration und die jeweils mit einer dünnen Linie abgetragenen Transmissionsspektren 43, 45 gemäß Fig. 3 beziehungsweise Fig. 4 bei einer höheren Konzentration der oder jeder die Absorptionslinien erzeugende Komponente des gasförmigen Probenmediums vorliegen.

Bei den bei einem niedrigen Druckwert aufgenommenen Transmissionsspektren 42, 43 gemäß Fig. 3 ist ersichtlich, daß sich Konzentrationsänderungen lediglich im Bereich maximaler Absorption durch unterschiedliche Signalpegel mit jedoch geringer differentieller Empfindlichkeit detektieren lassen. Die differentielle Empfindlichkeit, das heißt die Änderung der Transmission in Abhängigkeit der Konzentrationsänderung, ist jedoch weiterhin stark von der Sättigung der Absorptionslinien abhängig und nimmt mit steigender Absorption beziehungsweise geringer werdender Transmission deutlich ab, so daß die differentielle Empfindlichkeit bei starker Absorption beispielsweise in Folge hoher Konzentration relativ gering ist. Insbesondere auch bei einer in Reihenuntersuchungen üblichen breitbandigen Erfassung von Transmissionsspektren, beispielsweise über einen der Spektralbereiche 46, 47 als Abschnitt des Analysierspektralbereiches, tragen auch verhältnismäßig starke Konzentrationsänderungen nur wenig zu der im wesentlichen durch die unterschiedlichen Signalpegel im Spitzenbereich der Absorptionslinien bestimmten Änderung der integralen Intensität bei, so daß sich auch hier eine nur geringe differentielle Empfindlichkeit ergibt.

Bei den bei dem hohen zweiten Druckwert aufgenommenen Transmissionsspektren 44, 45 gemäß Fig. 4 zeigt sich jedoch bezüglich der differentiellen Intensität bei Konzentrationsänderungen ein gegenüber Fig. 3 anderer Zusammenhang. Die Transmissionsspektren 44, 45 gemäß Fig. 4 sind gegenüber den Transmissionsspektren 42, 43 gemäß Fig. 3 in hohem Maße unter Überlappung von Flanken benachbarter Transmissionsspektren druckverbreitert, wobei insbesondere auch die zwischen zwei Absorptionslinien liegenden Spektralabschnitte einen wesentlichen Beitrag zu dem über einen Spektralbereich 46, 47 integrierten Meßwert liefern. Dabei führen verschiedene Konzentrationen nicht nur zu Änderungen in der Signalintensität im Maximalbereich der Absorption, sondern auch zu Signaländerungen zwischen Absorptionslinien, so daß auch in diesen Bereichen Beiträge zur differentiellen Empfindlichkeit bei Konzentrationsänderungen geliefert werden.

Die bei dem niedrigen ersten Druckwert aufgenommenen Transmissionsspektren 42, 43 liefern zwar lediglich eine geringe differentielle Empfindlichkeit, enthalten jedoch als feste Größen unabhängig von dem gasförmigen Probenmedium auftretende Strahlungsabschwächungen, beispielsweise durch Verschmutzungen auf den Optiken 25, 27, 28 sowie Modifikationen der Spektralintensität der Ausgangsstrahlung 24 durch die Kennlinien des Monochromators 26

und des Strahlungsdetektors 29. Diese von dem gasförmigen Probenmedium unabhängigen Transmissionsbeiträge sind auch in den aus den Transmissionspektren 44, 45 gemäß Fig. 4 gebildeten integrierten Meßwerten bei einem hohen Druckwert enthalten und sind beispielsweise durch Subtraktion nach Logarithmieren oder Verhältnisbildung mit aus den Transmissionspektren 42, 43 gemäß Fig. 3 gebildeten integrierten Meßwerten bei einem niedrigen Druckwert eliminierbar. Dabei dienen die bei dem niedrigen ersten Druckwert aufgenommenen Transmissionspektren 42, 43 einer Normierung des oder jeden Meßwertes bereits bei in den Probenraum 5 eingelassenen gasförmigen Probenmedium. Einer Referenzmessung mit einem Referenzmedium bedarf es hierfür vorteilhafterweise nicht.

Für eine maximale differentielle Empfindlichkeit zum Bestimmen von Konzentrationen in einem zu untersuchenden gasförmigen Probenmedium, die um einen vorbekannten Mittelwert mit bekannten Abweichungen schwanken, ist es zweckmäßig, die über einen Spektralbereich mit zur Bestimmung der Konzentration verwendeten Absorptionslinien integrierte Transmission auf einen Wert von etwa 1/e, das heißt einer Extinktion von 1, zu setzen. Dadurch ist die differentielle Empfindlichkeit im Bereich eines Optimalwertes.

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur photometrischen Untersuchung eines gasförmigen Probenmediums mit einer Strahlungsquelle (23), mit einer von Ausgangsstrahlung (24) der Strahlungsquelle (23) beaufschlagbaren, mit dem gasförmigen Probenmedium füllbaren Meßzelle, mit einem Strahlungsdetektor (29), der von durch die Meßzelle durchgetretene Ausgangsstrahlung (24) beaufschlagbar ist, und mit einer Auswerteinheit, mit der mittels eines aus wenigstens einem Ausgangssignal des Strahlungsdetektors (29) gebildeten, von der Absorption der Ausgangsstrahlung (24) durch das gasförmige Probenmedium in wenigstens einem Analysierspektralbereich (46, 47) beeinflussten Meßwertes die stoffliche Zusammensetzung des gasförmigen Probenmediums untersuchbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit der Meßzelle (4) in Verbindung stehende Verdichtereinheit (3) vorgesehen ist, mit der der Druck des gasförmigen Probenmediums in der Meßzelle (4) auf wenigstens einen Druckwert einstellbar ist, der in dem Analysierspektralbereich (46, 47) zu einer Verbreiterung wenigstens einer Absorptionslinie gegenüber ihrer natürlichen Linienbreite führt, und daß als wenigstens ein Meßwert eine der integralen Absorption in wenigstens einem wenigstens eine verbreiterte Absorptionslinie aufweisenden Abschnitt des Analysierspektralbereiches (46, 47) entsprechende Größe vorgesehen ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Druckwert einstellbar ist, bei dem sich aufgrund der Verbreiterung wenigstens zweier Absorptionslinien deren Flanken überlappen.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtereinheit (3) und die Meßzelle (4) mit einem Wärmebadelement (18) in thermischem Kontakt sind.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Wärmebadelementes (18) über ein Temperatursensor (19) und ein Wärmeaustauschelement (22) aufweisenden Temperaturregelkreis auf einen vorbestimmten Meßtemperaturwert regelbar ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Wärmeaustauschelement (22) ein Heizelement ist, mit dem das Wärmebadelement (18) auf eine Temperatur oberhalb einer Umgebungstemperatur haltbar ist.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Verdichtereinheit (3) der Druck des gasförmigen Probenmediums in der Meßzelle (4) auf wenigstens zwei um eine Druckdifferenz verschiedene Druckwerte einstellbar ist, wobei ein erster Druckwert im Bereich des Atmosphärendruckes liegt und wenigstens ein weiterer zweiter Druckwert größer als der erste Druckwert ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckwerte über einen wenigstens einen Drucksensor (15) aufweisenden Druckregelkreis (7, 11, 16, 17) auf wenigstens zwei vorbestimmte Meßdruckwerte regelbar sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwei Druckwerte um einen Faktor von wenigstens drei, insbesondere um einen Faktor von wenigstens fünf unterscheiden.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Auswertereinheit (31) einen Speicherbereich (37, 38) aufweist, in den für jeden Druckwert wenigstens ein zugehöriger Meßwert abgespeicherbar ist, und daß die Auswertereinheit (31) über ein Analysierglied (39) verfügt, mit dem die in dem Speicherbereich (37, 38) abgespeicherten Meßwerte in bezug aufeinander auswertbar sind.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Analysierglied ein Divisionsglied (39) ist, mit dem der Quotient von unterschiedlichen Druckwerten zugeordneten Meßwerten bildbar ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß für den oder jeden Druckwert ein Transmissionswert als Meßwert vorgesehen ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein über einen für eine stoffliche Komponente des gasförmigen Probenmediums bestimmender Abschnitt des Analysierspektralbereiches integrierter Transmissionswert gebildet ist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Meßwert bei einem Sollanteil einer Komponente des gasförmigen Probenmediums bei einem Bereich um 30 Prozent gegenüber einem Meßwert bei fehlender Komponente liegt.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

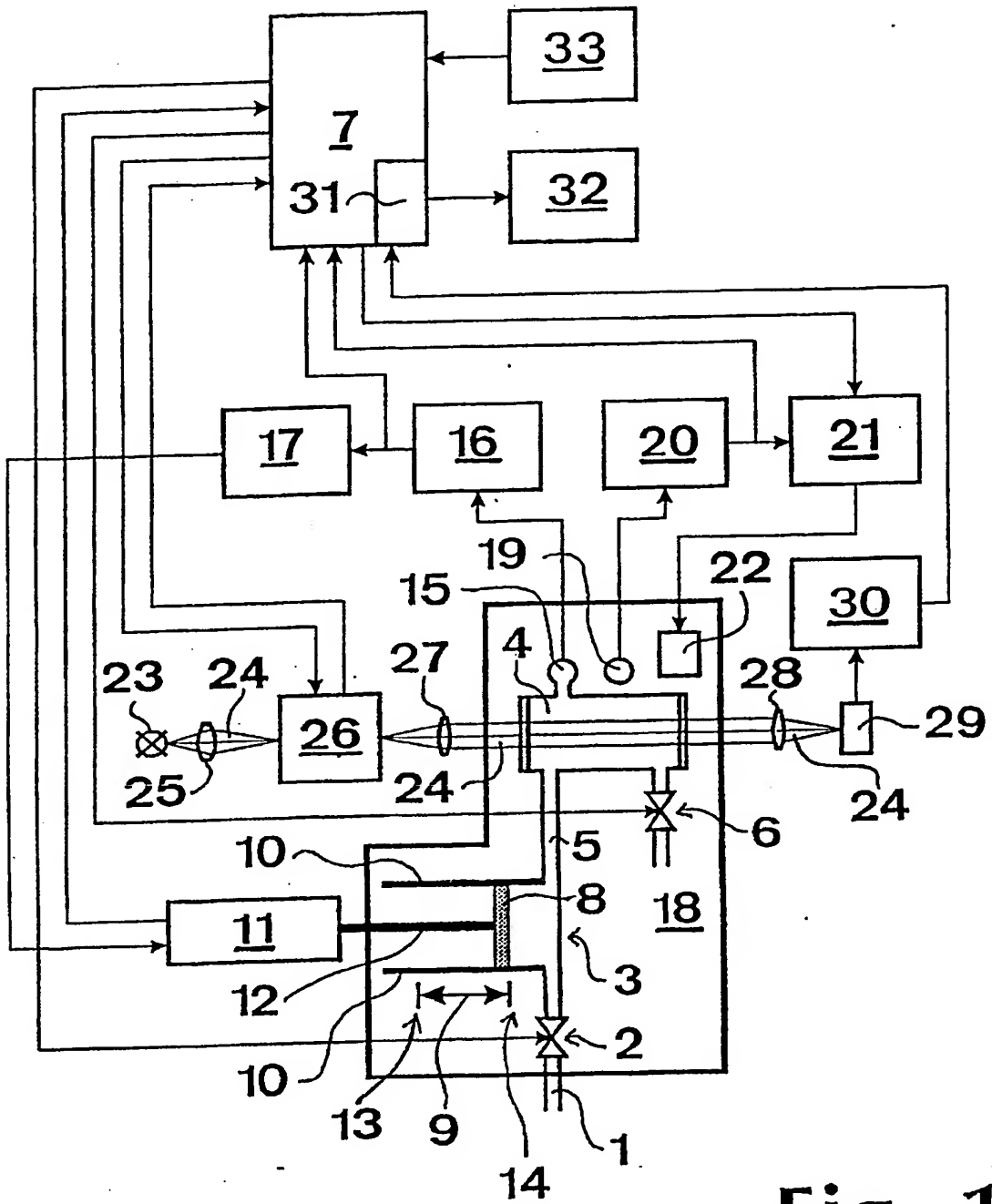
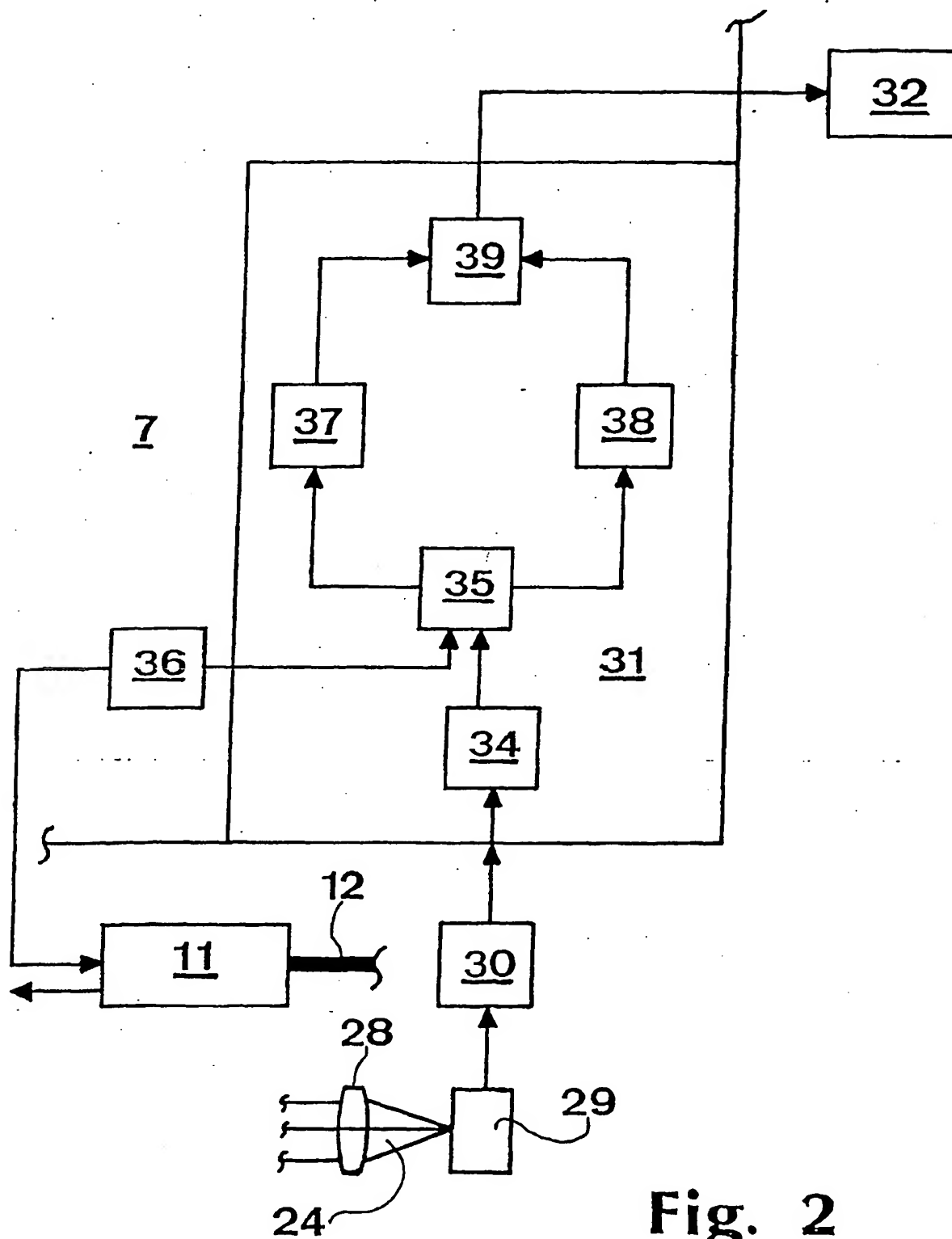
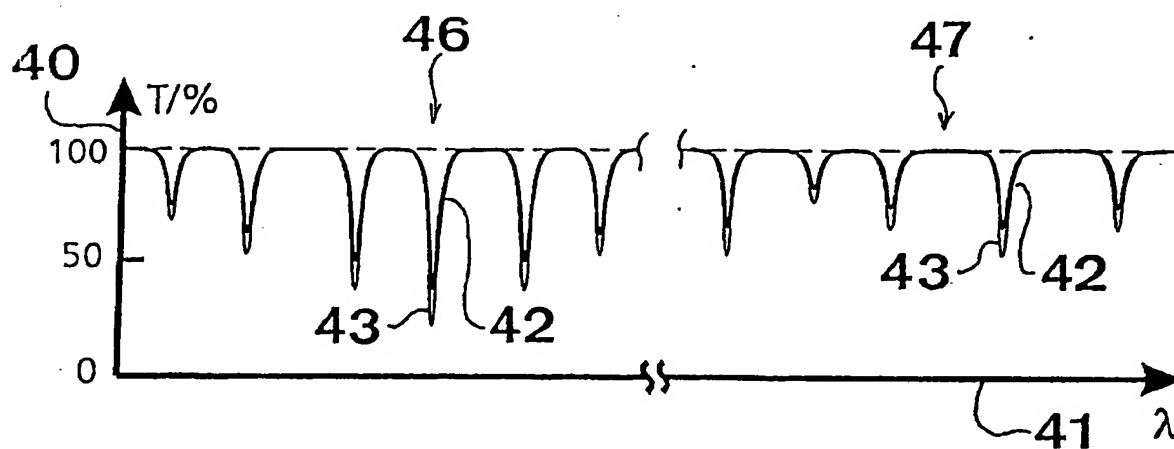


Fig. 1

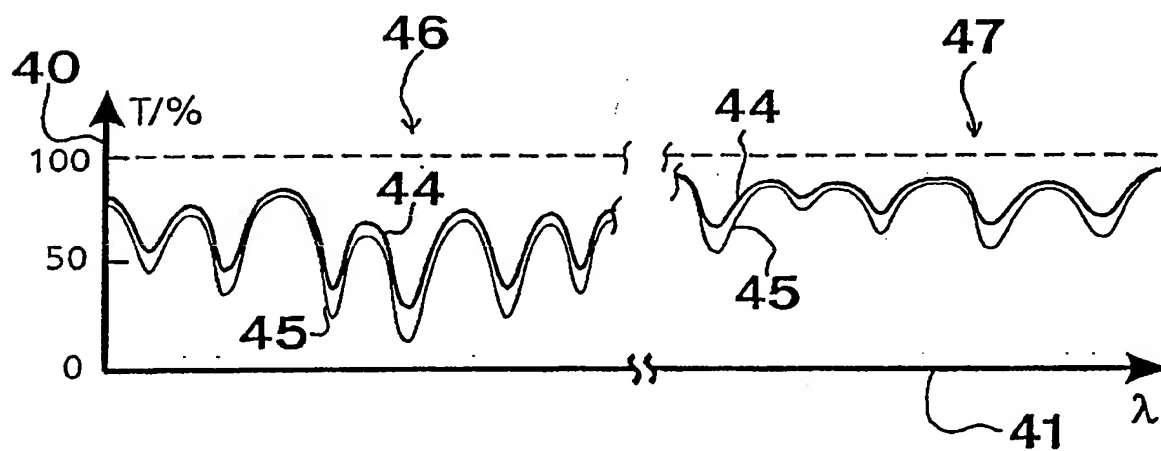




**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**